

BEST AVAILABLE COPY

136

(51)

Int. Cl. 2:

**C 09 B 55/00**

(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 B 39/00

C 09 B 45/12

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**Behördeneigentum**

**DT 25 33 958 A 1**

(11)

# **Offenlegungsschrift 25 33 958**

(21)

Aktenzeichen:

P 25 33 958.6

(22)

Anmeldetag:

30. 7. 75

(43)

Offenlegungstag:

17. 2. 77

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Wasserunlösliche Azo-azomethin-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbmittel sowie Aminoarylenazo-Verbindungen, ihre Herstellung und Verwendung zur Herstellung von Azo-azomethin-Verbindungen

(71)

Anmelder:

hoechst AG, 6000 Frankfurt

(72)

Erfinder:

Papenfuhs, Theodor, Dipl.-Chem. Dr., 6000 Frankfurt

**DT 25 33 958 A 1**

Aktenzeichen:

HOE 75/F 191

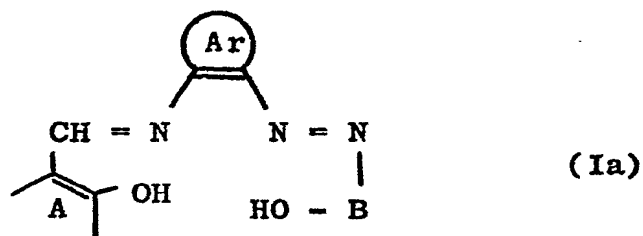
Datum: 29.7.1975

Dr.ST/St

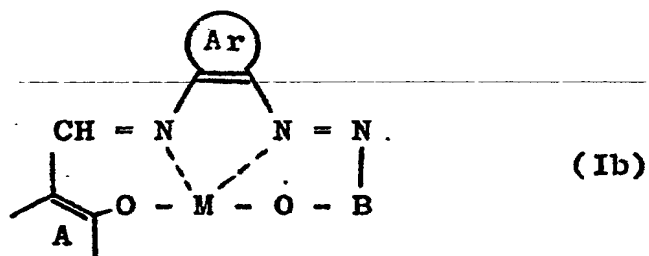
Wasserunlösliche Azo-azomethin-Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbmittel sowie Amino-arylenazo-Verbindungen, ihre Herstellung und Verwendung zur Herstellung von Azo-azomethin-Verbindungen

---

Es wurden neue Verbindungen gefunden, die in metallfreier Form der allgemeinen Formel (Ia)



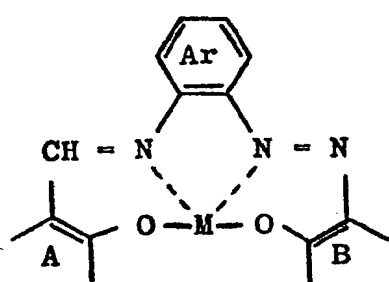
und in metallhaltiger Form der allgemeinen Formel (Ib)



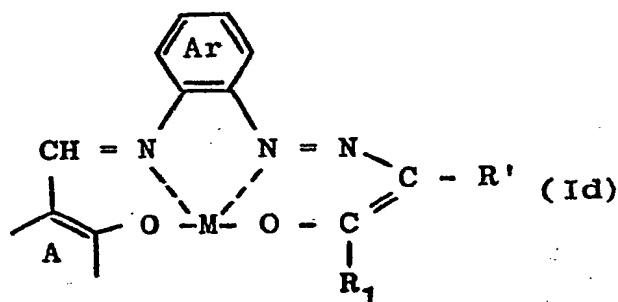
entsprechen, worin Ar einen aromatischen Rest, A einen aromatischen oder heterocyclischen Rest, B den Rest einer in o-Stellung zu einer phenolischen oder enolischen Hydroxygruppe - 2 -

kuppelnden Azokomponente und M ein zweiwertiges Metallatom bedeuten.

Insbesondere sind die metallhaltigen Verbindungen der allgemeinen Formel (Ic) und (Id)



(Ic)



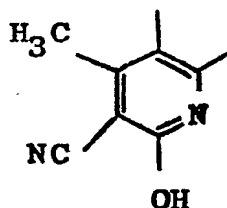
(Id)

zu erwähnen, in welchen A und B einen Benzol-, Naphthalin-, Indan-, Pyridin-, Chinolin-, Pyrazol-, Carbazol-, Diphenylenoxyd-, 1,8-Naphthalsäureimid-, 1,8-Naphthalsäureanhydrid- oder Naphtho-  
ylenbenzimidazolrest,  $R_1$  einen niederen Alkyl- oder einen Phenyl-  
rest,  $R'$  eine Carbonsäurealkyl- oder -arylestergruppe oder eine  
gegebenenfalls substituierte Carbonsäureamidgruppe, insbesondere  
eine Carbonsäurephenylamidgruppe, und M ein zweiwertiges Metall-  
atom, insbesondere ein Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- oder  
Zinkatom, bedeuten, wobei sowohl der Benzolrest Ar als auch die  
Reste A, B,  $R_1$  und  $R'$  Substituenten, wie Fluor-, Chlor- oder Brom-  
atome, Methyl-, Äthyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Nitro-,  
Trifluormethyl-, Carbonsäure-, Carbonsäurealkylester-, Carbon-  
säureamid-, Carbonsäurephenylamid-, Acetyl-amino-, Propionyl-amino-,  
Benzoyl-amino-, Sulfonsäureamid-, Sulfonsäurealkyl- oder -arylamid-,  
Cyan-, Harnstoff-, cyclische Harnstoff- oder Dicarbonsäure-  
imidgruppen enthalten können.

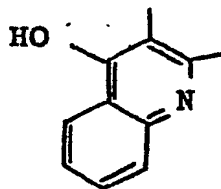
Besonders bevorzugte und interessante Verbindungen sind jedoch  
die metallhaltigen Verbindungen der obengenannten Formeln (Ic)  
und (Id), insbesondere (Id), in welchen A der Benzolrest ist oder  
der Rest des 1,2- oder des 2,1- oder des 2,3-Naphthaldehyds, die

in den aromatischen Kernen insgesamt 1, 2 oder 3 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen können aus der Reihe Carboxy, Carbonamid, N-Alkyl-carbonamid, N,N-Dialkylcarbonamid, N-Alkyl-N-phenyl-carbonamid, N-Phenylcarbonamid, Carbonsäurehydrazid, Sulfonamid, N-Alkylsulfonamid, N,N-Dialkylsulfonamid, N-Alkyl-N-phenylsulfonamid, N-Phenylsulfonamid, Carbonsäure-alkylester, Cyano, Acylamino einer aliphatischen Carbonsäure oder der Benzoesäure, Ureido, Phenylureido, Benzoylureido und Trifluoromethyl, und/oder eine Gruppe der Formel  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  oder  $-\text{CO}-\underset{\text{R}}{\text{N}}-\text{CO}-$ , in welcher R für Wasserstoff, Alkyl, Amino-

alkyl, Amino, Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl, oder Phenyl ist, die insbesondere in 4,5-Stellung des Naphthalinkerns steht, wobei in allen diesen obengenannten Substituenten, die einen Alkylrest enthalten, der Alkylrest aus 1 bis 5 C-Atomen besteht und in allen diesen obengenannten Substituenten, die einen Benzolkern enthalten, der Benzolkern noch durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Nitro, Carboxy, Carbonamid, N-Alkyl-carbonamid, N,N-Dialkylcarbonamid, Sulfonamid, N-Alkylsulfonamid, N,N-Dialkylsulfonamid, Carbonsäurealkylester, Cyano, Alkanoylamino, Ureido, Benzoylureido und Trifluoromethyl oder durch die Gruppe  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  oder  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$  substituiert sein kann, wobei wiederum unter Alkyl ein Alkylrest von 1 bis 5 C-Atomen verstanden wird, oder A ein Rest der Formel



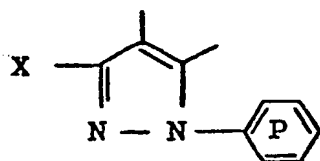
oder der Rest des 2,4-Dioxychinolin -3-aldehyds der Formel



oder der Rest der Formel

- 4 -

2533958



ist, in welchem X für Methyl oder Äthyl, Carboxy, Carbonamid oder Cyan steht und der am Stickstoffatom stehende Benzolkern P durch 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Alkyl, Alkoxy, Carboxy, Carbonamid, N-Alkylcarbonamid, N,N-Dialkylcarbonamid, N-Alkylphenylcarbonamid, N-Phenylcarbonamid, Sulfonamid, N-Alkylsulfonamid, N,N-Dialkylsulfonamid, N-Alkyl-N-phenylsulfonamid, N-Phenylsulfonamid, Carbonsäure-alkylester, Cyano, Acylamino einer aliphatischen Carbonsäure oder der Benzoesäure, Ureido, Phenylureido, Benzoylureido und Trifluoromethyl und/oder durch 1 Gruppe der Formel -CO-O-CO- oder -CO-NH-CO- oder -NH-CO-NH oder eine Nitrogruppe substituiert sein kann,

wobei in allen diesen Substituenten, die einen Alkylrest enthalten, der Alkylrest aus 1 bis 5 C-Atomen besteht,

B der Rest des 1- oder 2-Naphthols ist, der durch 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Carboxy, Carbonamid, N-Alkylcarbonamid, N,N-Dialkylcarbonamid, N-Alkylphenylcarbonamid, N-Phenylcarbonamid, Sulfonamid, N-Alkylsulfonamid, N,N-Dialkylsulfonamid, N-Alkyl-N-phenylsulfonamid, N-Phenylsulfonamid, Carbonsäure-alkylester, Cyano, Acylamino einer aliphatischen Carbonsäure oder der Benzoesäure, Ureido, Phenylureido, Benzoylureido und Carbonsäurehydrazid substituiert sein kann und/oder eine Gruppe der Formel -CO-O-CO- oder -CO-N-CO-

oder -NH-CO-NH- trägt,

R

worin R gleich Wasserstoff, Aminoalkyl, Amino,

Alkyl, Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl, oder Phenyl ist, insbesondere in 4,5-Stellung des Naphthalinkerns, substituiert sein kann, wobei in allen diesen Substituenten, die einen Alkylrest enthalten, der Alkylrest aus 1 bis 5 C-Atomen besteht, und in allen diesen Substituenten, die einen Benzolkern

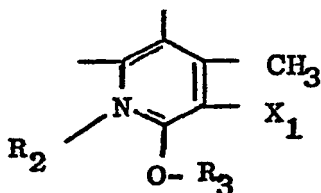
709807/1102

enthalten, der Benzolkern noch <sup>durch</sup> 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Nitro, Trifluoromethyl, Carboxy, Carbonamid, N-Alkyl-carbonamid, N,N-Dialkylcarbonamid, Sulfonamid, N-Alkylsulfonamid, N,N-Dialkylsulfonamid, Carbonsäurealkylester, Cyano, Alkanoylamino, Benzoylamino, Ureido, Benzoylureido und Trifluormethyl und/oder durch einen Rest der Formel  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  oder  $-\text{CO}-\text{N}(\text{R})-\text{CO}-$  mit R der obigen Bedeutung substituiert sein kann,

wobei wiederum unter Alkyl ein Alkylrest von 1 bis 5 C-Atomen verstanden wird, oder B den Rest des 2,4-Dioxychinolins der Formel



oder der Rest der Formel



darstellt, worin R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl oder Äthyl steht, R<sub>3</sub> Wasserstoff oder Alkyl von 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere Methyl oder Äthyl, bedeutet und X<sub>1</sub> für Cyan, Carboxy, Carbonamid, N-Alkylcarbonamid oder N,N-Dialkylcarbonamid oder Carbonsäurealkylester mit jeweils 1 bis 5 C-Atomen in den Alkylresten steht,

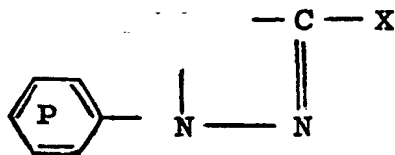
der Benzolkern Ar durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Trifluoromethyl, Carboxy, Carbonamid, N-Alkylcarbonamid,

N,N-Dialkylcarbonamid, N-Phenylcarbonamid, N-Alkyl-N-phenylcarbonamid, Sulfonamid, N-Alkyl-sulfonamid, N,N-Dialkylsulfonamid, Carbonsäurealkylester und Cyano substituiert sein kann und/oder durch einen Rest der Formel  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  oder  $-\text{CO}-\text{N}(\text{R})-\text{CO}-$  mit R der obengenannten-Bedeutung substituiert sein kann,

wobei die Alkylreste in diesen Substituenten 1 bis 5 C-Atome enthalten,

$\text{R}_1$  einen niederen Alkylrest von 1 bis 5 C-Atomen oder einen Phenylrest bedeutet, der durch 1 oder 2 Substituenten aus der Reihe Chlor, Methyl, Methoxy, Äthyl, Äthoxy, Alkanoylamino von 1 bis 5 C-Atomen, Carbonamid oder Sulfonamid und/oder einen Rest der Formel  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  oder  $-\text{CO}-\text{N}(\text{R})-\text{CO}-$  mit R der obigen Bedeutung substituiert sein kann,

R' die Gruppe  $-\text{CO}-\text{R}''$  darstellt, in welcher R'' eine niedere Alkoxy-, niedere Alkyl-, niedere Alkylamino-, Amino- und insbesondere Arylaminogruppe, wie Phenylaminogruppe, bedeutet, wobei der Arylrest noch durch 1, 2 oder 3 Substituenten aus der Reihe Chlor, Brom, Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Alkanoylamino von 1 bis 5 C-Atomen, Carbonamid und Sulfonamid und/oder durch einen Rest der Formel  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  oder  $-\text{CO}-\text{N}(\text{R})-\text{CO}-$  mit R der obengenannten Bedeutung substituiert sein kann, oder  $\text{R}_1$  und R' zusammen den Rest der Formel



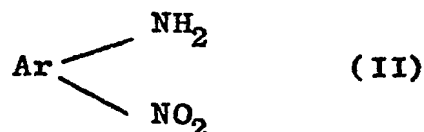
darstellen, in welchen X und der Benzolkern P die weiter obengenannten Bedeutungen haben,

sowie M für Nickel oder Zink steht.

Von den Substituenten, die einen Alkylrest enthalten, sind diejenigen bevorzugt, in denen der Alkylrest 1 bis 3 C-Atome, insbesondere 1 oder 2 C-Atome enthält.

Von den neuen Verbindungen sind diejenigen bevorzugt, die den bifunktionellen Rest der Formel  $\text{-NH-CO-NH-}$  aufweisen.

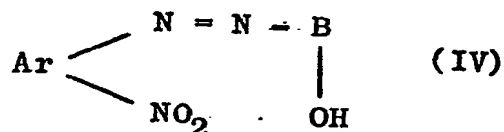
Die Herstellung der neuen Verbindungen kann in erfindungsgemäßer Weise erfolgen, indem man ein aromatisches o-Nitroamin der Formel II



worin Ar die oben angegebene Bedeutung besitzt, diazotiert, die erhaltene Diazoniumverbindung mit einer in o-Stellung zur Hydroxygruppe kuppelnden Azokomponente der Formel III



worin B die oben angegebene Bedeutung besitzt, kuppelt, die so erhaltene o-Nitroazoverbindung der Formel IV



worin Ar und B die oben angegebene Bedeutung besitzen, zur o-Amino-  
verbindung reduziert, mit einem aromatischen o-Hydroxy-  
aldehyd der Formel V



worin A die oben angegebene Bedeutung besitzt, kondensiert und gegebenenfalls die Azo-azomethinverbindung der Formel Ia gleichzeitig oder in einer Folgereaktion metallisiert.

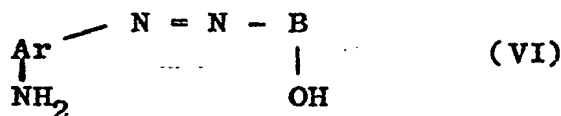
Die Diazotierung des o-Nitroamins der Formel (II) kann in bekannter Weise, beispielsweise mittels Alkalinitrit und Mineralsäure, wie Salz-, Schwefel- oder Phosphorsäure, durchgeführt



werden, wobei in der Regel wäßrige Lösungen der entsprechenden o-Nitrodiazoniumsalze entstehen. die gegebenenfalls nach Klären mit Adsorbentien, wie Aktivkohle oder dispersen Kieselsäuren, direkt zur Kupplung einsetzbar sind.

Die Kupplung mit Verbindungen der Formel (III) erfolgt in üblicher Weise, vorzugsweise im gepufferten, schwach sauren oder schwach alkalischen wäßrigen Medium, wobei abhängig von der Natur der jeweiligen Kupplungskomponenten die aus der Literatur hinreichend bekannten günstigsten Reaktionsbedingungen bevorzugt werden.

Die Reduktion einer o-Nitroazoverbindung der Formel (IV) zu einer neuen o-Aminoazo-Verbindung der Formel (VI)



mit Ar und B der obengenannten Bedeutung ist mit üblichen Methoden möglich, jedoch zur Herstellung reiner Produkte auf bestimmte Reduktionsmittel bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen eingengt. Die Reduktion ist nämlich von zwei Konkurrenzreaktionen begleitet, so der Spaltung der Azobrücke, insbesondere bei katalytischen Reduktionsmethoden, und der Triazolierung der Reduktionsprodukte, insbesondere bei Verwendung von Dithionit als Reduktionsmittel. Diese Konkurrenzreaktionen mußten also in einem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeschlossen werden oder praktisch auf einen bei Folgeumsetzungen nicht störenden, geringen Anteil zurückgedrängt werden. - Bevorzugte neue Verbindungen (VI) sind solche mit den weiter oben bevorzugt angegebenen Bedeutungen von Ar und B. - Die neuen Verbindungen der Formel (VI) können somit in erfindungsgemäßer Weise hergestellt werden, indem man eine o-Nitroazoverbindung der Formel (IV) im wäßrigen, gegebenenfalls zusätzlich ein organisches, mit Wasser mischbares Lösungsmittel enthaltenden Medium mit einem Alkalisulfid oder Alkalihydrogensulfid, wie bspw. Natrium- oder Kaliumsulfid oder -hydrogensulfid, im alkalischen Bereich bei einem pH-Wert von 7 bis 11, vorzugsweise von 8 bis 9, und bei Temperaturen von 40 bis 120 °C, vorzugsweise von 60 bis 80 °C, vorteilhaft in Gegenwart von Puffersubstanzen,

reduziert, wobei eine anschließende Neutralisation des Reaktionsgemisches, vorteilhaft mit Hilfe einer wäßrigen, sauren Hydrogensulfit-Lösung, vorgenommen werden kann.

Als Puffersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Verfahren Salze schwacher Basen mit Mineralsäure, beispielsweise Ammoniumchlorid, -bromid oder -sulfat, oder entsprechende Salze von organischen Aminen, wie die Methylammonium- oder Pyridiniumchloride, -bromide - oder -sulfate, verwendet werden. Ammoniumchlorid ist bevorzugt.

Als organisches Lösungsmittel, das im wäßrigen Reaktionsmedium zugegen sein kann, ist beispielsweise ein niederes Alkanol, wie Methanol, Äthanol oder Isopropanol, Glykole, wie Äthylenglykol, oder Glykoläther, wie 2-Methoxy- oder 2-Äthoxy-Äthanol, und wasserlösliche Amine, wie Äthanolamin oder Pyridin, zu nennen.

Die Reduktion wird in der Weise durchgeführt, daß man eine Suspension oder Lösung der o-Nitro-azoverbindung der Formel IV in der 5- bis 20-fachen Menge Flüssigkeit (Wasser mit 0 bis 70 Vol.-% eines der obengenannten Lösungsmittel), gegebenenfalls unter Zusatz der 1- bis 4-fachen Molmenge einer der obengenannten Puffersubstanzen, auf Siedetemperatur erhitzt, dann die stöchiometrische Menge, -oder in geringem, etwa 5- bis 20 %igem Überschuß, - des Reduktionsmittels, zweckmäßig in wäßriger Lösung, zugibt und das Reaktionsgemisch so lange am Sieden hält, bis eine Probe chromatographisch das Ende der Reaktion anzeigt. Die Reduktion benötigt ca. 2 bis 4 Stunden. Zur Isolierung wird, vorteilhaft nach Neutralisation mit wäßriger saurer Hydrogensulfit-, wie Natriumbisulfit-Lösung auf einen pH-Wert von 6,5 bis 7, abgekühlt, das Produkt abgesaugt, salzfrei gewaschen und gegebenenfalls getrocknet.

Die so hergestellten o-Amino-azoverbindungen fallen dünnschichtchromatographisch praktisch einheitlich und rein aus.

2533958

Die Kondensation des Aldehyds der Formel (V) und der o-Aminoazoverbindung der Formel (VI) zu den neuen Azo-azomethinverbindungen der Formel (Ia) erfolgt zweckmäßig in Wasser oder einem organischen Lösemittel bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise zwischen etwa 60°C und dem Siedepunkt des verwendeten Lösemittels. Als Lösemittel kommen insbesondere in Betracht: Wasser, Äthanol, Eisessig, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Glykolmono- oder -dimethyläther, Xylol oder deren Gemische.

Die Azo-azomethinverbindungen sind in den erwähnten Lösemitteln schwer löslich und lassen sich deshalb durch Filtration aus dem Reaktionsansatz leicht isolieren. Eventuelle Verunreinigungen können durch Auswaschen entfernt werden.

Zur Überführung der Azo-azomethinverbindungen der Formel (Ia) in deren Metallkomplexverbindungen werden sie mit Mitteln behandelt, welche zweiwertiges Metall abgeben, beispielsweise mit Salzen des Nickels, Kupfers, Kobalts, Mangans oder Zinks. Man verwendet vorzugsweise die Halogenide, Formiate oder Acetate.

Die Metallisierung findet zweckmäßig in einem der oben für die Kondensationsreaktion genannten Lösemittel oder in einem Gemisch davon statt.

Die Herstellung der Metallkomplexverbindungen der Formel (Ib) kann auch so erfolgen, daß man die Metallisierung vor oder gleichzeitig mit der Azomethin-Kondensation durchführt, indem man den Aldehyd allein oder zusammen mit der o-Aminoazoverbindung in einem der oben genannten Lösemittel oder in einem Gemisch davon in Gegenwart von Metallsalzen kondensiert.

Als aromatische o-Nitroamine der Formel (II) kommen beispielsweise das o-Nitroanilin und seine im Benzolkern durch Fluor-, Chlor- oder Bromatome, niedere Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylgruppen, niedere Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy- oder Butoxygruppen, eine Phenoxygruppe, die durch Halogenatome, niedere Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert

2533958

sein kann, eine Hydroxygruppe, eine Cyangruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Carboxy- oder eine niedere Carbonsäurealkylestergruppe, wie eine Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylestergruppe, eine gegebenenfalls substituierte Carbonsäureamidgruppe, wie eine Methyl-, Dibutyl- oder Phenylamidgruppe, eine Acylamino<sup>amino</sup>gruppe, wie eine Acetyl-, Propionyl-, Benzoyl- oder Benzolsulfonylgruppe sowie insbesondere cyclische Carbonamidstrukturen tragende Derivate, wie cyclische Harnstoff-, Dicarbonsäureimid-, Mono- oder Di-carbonsäurehydrazid- oder Oxalyldiamid-Gruppierungen aufweisende o-Nitroaniline, o-Nitronaphthylamine, wie 2-Nitro-1- oder -3-naphthylamine, die zusätzlich obige Substituenten tragen können, in Betracht.

Als Azokomponenten der Formel (III), die in o-Stellung zu einer Hydroxygruppe kuppeln, sind aromatische oder heterocyclische Hydroxyverbindungen sowie solche Verbindungen zu nennen, welche eine enolisierbare bzw. enolisierte Ketomethylengruppe enthalten, die sich ggf. in einem heterocyclischen Ring befindet. Derartige Verbindungen sind beispielsweise Phenol, die in 4-Stellung substituierten Derivate des Phenols, wie p-Kresol, p-Chlorphenol, 4-Hydroxy-1,2-xylol, 4-Hydroxyacetophenon und Hydrochinonmonomethyläther, die in 4-Stellung substituierten Derivate des  $\alpha$ -Naphthols, wie 4-Chlor-1-naphthol, 4-Methoxy-1-naphthol und 4-Benzoyl-1-naphthol,  $\beta$ -Naphthol und seine Derivate, wie 6-Brom-2-naphthol, 7-Hydroxy-2-methoxynaphthalin, 1-Benzoyl-amino-7-naphthol und 4-Benzolazo-1-amino-7-naphthol, sowie 6-Hydroxyindazol, 6-Hydroxychinolin, 4-Hydroxy-1-alkyl-2-chinolone, 6-Hydroxy-2-pyridone, wie z.B. 6-Hydroxy-3-cyan-4-methyl-pyridon-2, N-Methyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-pyridon-2, N-Äthyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-pyridon-2, N- $\beta$ -Methoxyäthyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-pyridon-2, N- $\beta$ -Hydroxyäthyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-pyridon-2, N-Butyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-pyridon-2, N-Phenyl-3-cyan-4-methyl-6-hydroxy-pyridon-2, weiterhin 3-Hydroxydiphenylamin, 2-Hydroxycarbazol, 5-Hydroxybenzthiazol, 3-Hydroxydiphenylenoxyd und 5-Pyrazolone, wie z.B. 3-Methyl-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-( $\beta$ -Cyanäthyl)-3-methyl-pyrazolon-(5), 1,3-Dimethylpyrazolon-(5), 1-( $\beta$ -Acetoxyäthyl)-3-methyl-pyrazolon-(5),

1-(o-Chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-carbomethoxy-pyrazolon-(5), 1-(3-Aminophenyl)-pyrazolon-(5), 1-(4-Aminophenyl)-pyrazolon-(5), 3-Methyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(1)-amidin, 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-amid.

Neben diesen Monohydroxyverbindungen kommen als Kupplungskomponenten auch in o-Stellung zu den Hydroxygruppen kuppelnde Polyhydroxyverbindungen der aromatischen oder heterocyclischen Reihe in Betracht, beispielsweise Resorcin, Benzoylresorcin, Terephthaloylbisresorcin, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 2,4-Dihydroxychinolin und 3,6-Dihydroxydiphenylenoxyd. Geeignet sind ferner Alkyl- oder Arylamide von aromatischen oder heterocyclischen Hydroxycarbonsäuren oder von Acylessigsäuren, beispielsweise Alkyl- oder Arylamide von 2,3-Hydroxynaphthoesäuren, 2-Hydroxycarbazol-3-carbonsäuren, 3-Hydroxydiphenylenoxyd-2-carbonsäuren, der Acetoessig-

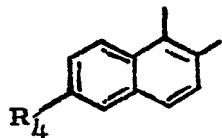
./ 12a

säure oder der Benzoylessigsäure, die im Arylrest beispielsweise durch Chloratome, Methyl-, Methoxy-, Äthoxy-, Carbonsäureamid-, Acetylamino- oder cyclische Harnstoffgruppen substituiert sein können, ferner Acetylaceton, Benzoylaceton, Indandion oder Dimedon.

Als o-Hydroxyaldehyde der Formel (V) kommen beispielsweise Salizylaldehyde, 2-Hydroxynaphthalin-1- oder -3-aldehyde, 2-Hydroxy-6-pyridon-3-aldehyde, 2,4-Dihydroxychinolin-3-aldehyde oder 5-Pyrazolon-4-aldehyde in Betracht, wobei die aromatischen oder heterocyclischen Ringe gegebenenfalls weitere Substituenten, wie beispielsweise Halogenatome, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Cyan-, Nitro-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureester- oder Carbonsäuregruppen oder cyclische Harnstoffgruppen enthalten können.

Vorteilhaft hiervon ist der in 6-Stellung substituierte 2-Hydroxynaphthalin-1-aldehyd; bevorzugte Substituenten in 6-Stellung sind die Carboxy-, Carbonsäureester-, wie Carbonsäurealkylestergruppe mit 1 bis 5 C-Atomen im Alkylrest, Carbonamid-, Sulfonamid-, Carbonhydrazid- oder die am N-Atom alkylsubstituierten und/oder phenyl- oder benzylsubstituierten Carbon- oder Sulfonamidgruppen.

Somit sind auch solche erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (Ia) bevorzugt, in denen A für den Rest der Formel



steht, worin  $R_4$  die Carboxy-, Carbonsäureester-, wie Carbonsäurealkylestergruppe mit 1 bis 5 C-Atomen im Alkylrest, Carbonamid-, Sulfonamid-, Carbonhydrazid- oder die am N-Atom alkylsubstituierten und/oder phenyl- oder benzylsubstituierten Carbon- oder Sulfonamidgruppen bedeutet.

Die neuen Verbindungen haben sich als sehr gute Farbmittel erwiesen und stellen besonders gute Pigmente dar, die, insbesondere nach einer bei Pigmenten üblichen Konditionierung, beispielsweise zum Färben von Kunststoffmassen, worunter lösemittelfreie, lösemittelhaltige, weichmacherfreie und weichmacherhaltige Massen aus Kunststoffen oder Kunstharzen verstanden werden, weiterhin zum Pigmentieren von Anstrichfarben auf öliger oder wäßriger Grundlage sowie von Lacken verschiedenster Art, zum Spinnfärben von Viskose und Celluloseacetat oder zum Pigmentieren von Polyäthylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Kautschuk und Kunstleder geeignet sind.

Sie können auch in Druckfarben für das graphische Gewerbe, für die Papiermassefärbung, für die Beschichtung von Textilien oder den Pigmentdruck Verwendung finden. [Die erhaltenen Färbungen sind hervorragend migrier-, licht-, wetter- und lösungsmittlecht, zeigen ausgezeichnete Hitzebeständigkeit und zeichnen sich durch hohe Farbstärke, gute Transparenz und häufig überraschend reine Farbtöne aus.

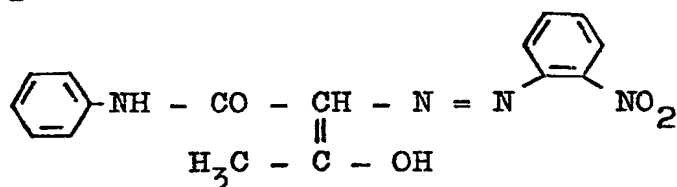
Gegenüber nächstvergleichbaren Pigmenten aus der Disazomethinreihe weisen die erfindungsgemäßen Produkte wesentlich höhere Farbstärken, klarere Nuancen und in der Regel verbesserte Lösungsmittel-, Wetter- und Lichtechtheiten auf, wobei insbesondere die Licht- und Wetterechtheit häufig auch höchsten Ansprüchen gerecht werdende Werte erreichen.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile; die Temperaturangaben beziehen sich auf Grad Celsius.

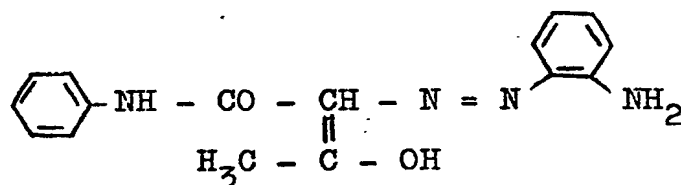
Beispiel 1

In einem offenen Rührgefäß werden 2000 Teile Wasser vorgelegt, nacheinander 138 Teile o-Nitranilin und 235 Volumenteile 30 %ige Salzsäure zugegeben und die Mischung auf 0°C gekühlt. Nun läßt man innerhalb von 30 Minuten 200 Volumenteile 5n-Natriumnitritlösung zulaufen, wobei durch Einwerfen von Eis eine Temperatur zwischen 0° und 5°C gehalten wird. Nach beendeter Diazotierung werden, gegebenenfalls nach Zerstörung eines geringen Nitritüberschusses durch Zugabe von Amidosulfonsäure, 10 Teile Aktivkohle und 10 Teile Kieselgur zugesetzt und 30 Minuten verrührt. Dann saugt man ab und wäscht den Filterrückstand mit wenig Eiswasser nach.

Das Filtrat wird nun innerhalb von 2 Stunden zu einer gerührten Mischung aus 194 Teilen Acetessiganilid, 200 Teilen Natriumacetat und 2800 Teilen Wasser getropft, wobei eine Reaktionstemperatur von 20 - 30°C einzustellen ist. Nach 1 Stunde wird der ausgefallene o-Nitroazofarbstoff der Formel



abgesaugt und neutral gewaschen. Man erhält 1284 Teile eines gelben ca. 23 %igen wäßrigen Preßkuchens, die ohne zu trocknen in 2600 Volumenteilen Äthanol suspendiert werden. Die gerührte Suspension wird zum Sieden erhitzt und dann innerhalb 90 Minuten gleichmäßig mit 255 Teilen einer 30 %igen wäßrigen Natriumhydrogensulfid-Lösung versetzt. Man rührt 30 Minuten bei Siedetemperatur nach, kühlt auf 20°C ab und saugt den ausgefallenen rotstichig gelben o-Aminoazofarbstoff der Formel



ab, wäscht mit wenig Äthanol und suspendiert den Filterkuchen erneut in einer Mischung aus 2000 Teilen Wasser und 1000 Teilen



2533958

16

40 %iger Natriumhydrogensulfit-Lösung. Es wird 30 Minuten bei 40 - 50°C verrührt, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft und das Nutschgut abschließend bei 60°C im Umluftschrank getrocknet.

Man erhält 181 Teile o-Aminophenylazo-acetessiganilid (61,1 % d.Th.), welches ohne weitere Reinigung zur Herstellung erfindungsgemäßer Azo-azamethin-Farbstoffe einsetzbar ist.

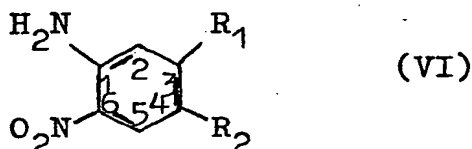
Smp.: 143 - 144°C

Analysen: ber. 64,6 % C; 5,7 % H; 18,85 % N;

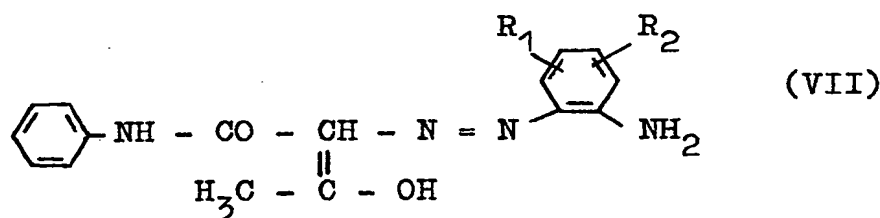
gef. 63,9 % C; 5,8 % H; 19,0 % N.

### Beispiele 2 - 20:

Ersetzt man in Beispiel 1 das o-Nitranilin durch aliquote Mengen der in Tabelle 1 aufgeführten o-Nitroaminoverbindungen der Formel



und arbeitet sonst in der angegebenen Weise, so erhält man in ähnlicher Qualität die in der Tabelle 1 zusammengefaßten substituierten o-Aminophenylazo-acetessiganilide der Formel



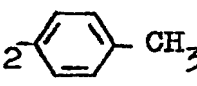


in den dort angegebenen Ausbeuten, die ebenfalls günstige Ausgangsprodukte zum Aufbau erfindungsgemäßer Azo-azamethin-Pigmente darstellen.

Tabelle 1

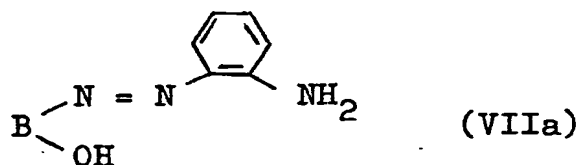
Beispiel	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute (in %) an (VII)
2	4-CH <sub>3</sub>	H	59,8
3	4-OCH <sub>3</sub>	H	70,2

709807/1102

Beispiel	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Ausbeute (in %) an (VII)
4	4-COOH	H	81,4
5	2-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	64,0
6	3-OCH <sub>3</sub>	5-OCH <sub>3</sub>	63,8
7	4-NHCOCH <sub>3</sub>	H	72,3
8	4-NHCO- 	H	85,3
9	4-CONH- 	H	88,1
10	4-CONH <sub>2</sub>	H	78,9
11	4-Cl	5-Cl	72,8
12	-NH-CO-NH-	(3,4)	91,8
13	-CO-NH-CO-	(3,4)	87,9
14	4-NHSO <sub>2</sub> - 	H	92,3
15	-NH-NH-CO-	(3,4)	79,0
16	-CO-NH-NH-CO-	(3,4)	91,4
17	-NH-CO-NH-CO-	(3,4)	90,3
18	-NH-CO-CO-NH-	(3,4)	89,1
19	4-CN	H	57,8
20	4-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69,1

#### Beispiele 21 - 40:

Ersetzt man in Beispiel 1 das Acetessiganilid durch aliquote Mengen der in Tabelle 2 aufgeführten, in o-Stellung zu einer phenolischen, enolischen oder enolisierbaren Gruppe kuppelnden Verbindung der Formel HO-BH(III) und arbeitet sonst entsprechend der Verfahrensweise des Beispiels 1, so erhält man die in der Tabelle 2 in Konstitution und Ausbeute angegebenen o-Amino-phenylazo-Verbindungen der allgemeinen Formel



in vergleichbarer Qualität, die sich ohne weitere Reinigung zur Herstellung erfindungsgemäßer Azo-azomethinfarbstoffe einsetzen lassen.

Tabelle 2

Beispiel	B-OH	Ausbeute (in %) an (VIIa)
21		47,3
22		69,4
23		59,8
24		79,3
25		81,8
26		75,9

Beispiel

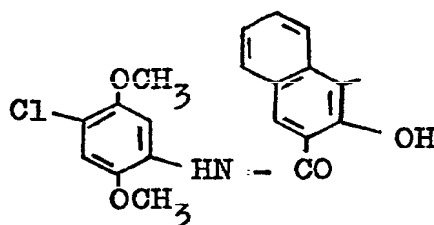
2533958

B-OH

Ausbeute (in %)  
an (VIIa)

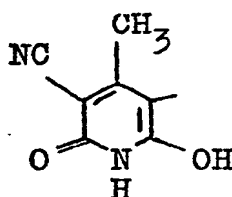
27

77,0



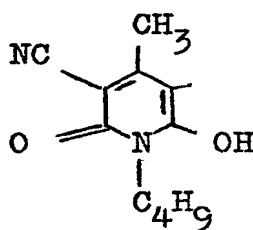
28

49,8



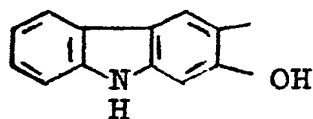
29

57,3



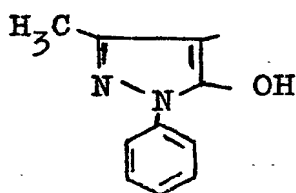
30

88,4



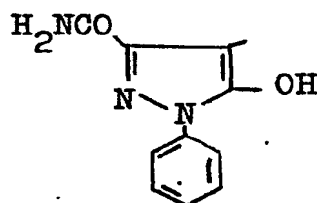
31

71,5



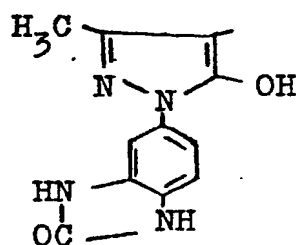
32

84,3



33

92,0



709807/1102

2533958

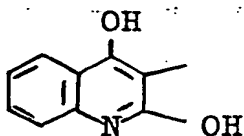
20

Beispiel

B-OH

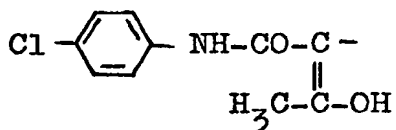
Ausbeute (in %)  
an (VII)

34



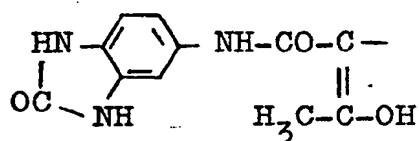
72,8

35



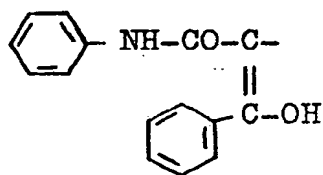
58,9

36



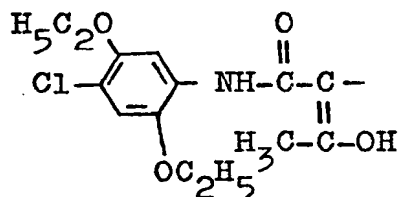
89,5

37



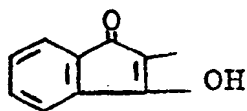
80,0

38



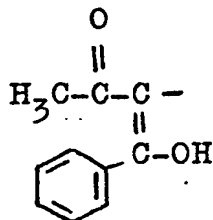
71,4

39



37,5

40



41,8

Beispiel 41:

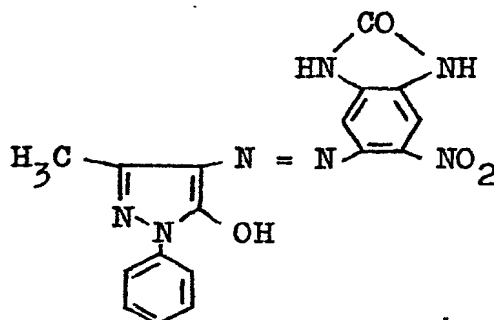
Zur gerührten Suspension von 97 Teilen 6-Nitro-5-amino-benzimidazolone in 1200 Teilen 12 %iger wäßriger Schwefelsäure läßt man bei 10 - 20°C in 2 Stunden 100 Volumenteile 5n Natriumnitritlösung gleichmäßig unter die Oberfläche zulaufen, rührt 30 Minuten bei 20 - 30°C nach, fügt 5 Teile Aktivkohle und

709807/1102

2533958

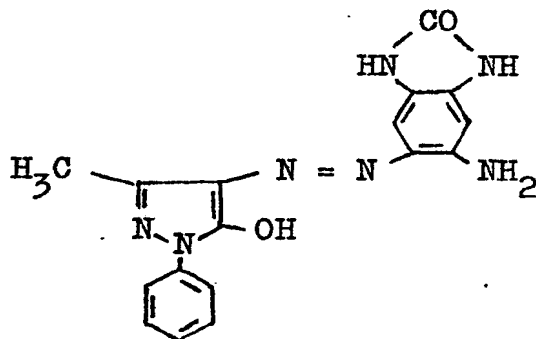
24

und 8 Teile Kieselgur zu und klärt. Das Klärfiltrat läßt man nun in 2 Stunden zu einer gerührten Vorlage von 96 Teilen 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon, 1000 Teilen Wasser und 150 Teilen Natriumacetat bei 20 - 30°C zulaufen, wobei der orange gefärbte Nitroazofarbstoff der Formel



ausfällt. Man rührt 15 Minuten nach, saugt den Niederschlag ab und wäscht neutral.

Man erhält 617 Teile ca. 30 %igen Preßkuchen, der mit der 5-fachen Menge Wasser angeteigt und auf 80 - 90°C erwärmt wird. Dann fügt man unter Rühren 130 Teile einer 30 %igen wäßrigen Natriumhydrogensulfid-Lösung zu, rührt 2 Stunden unter leichtem Rückfluß nach und kühlt auf 60 - 70°C ab. Nach Zugabe von 280 Teilen 40 %iger Natriumhydrogensulfit-Lösung wird weitere 45 Minuten bei 70°C gerührt, heiß abgesaugt, mit heißem Wasser neutral gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 140 Teile (80 % d.Th.) eines orangeroten o-Aminoazofarbstoffs der Formel




welcher ohne weitere Reinigung vorteilhaft zur Herstellung erfindungsgemäßer Azo-azomethin-Pigmente geeignet ist.

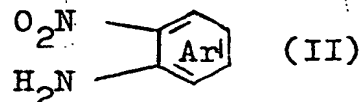
Smp.: > 300°C

Analyse: ber. 58,45 % C; 4,3 % H; 28,1 % N  
gef. 58,2 % C; 4,4 % H; 28,0 % N

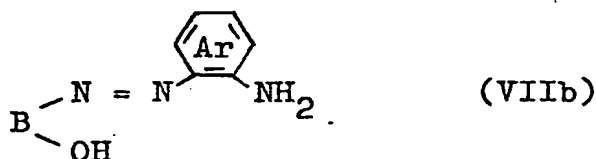
709807/1102

Beispiele 42 - 66:

Ersetzt man in Beispiel 41 das 6-Nitro-5-aminobenzimidazol  
und/oder das 3-Methyl-1-phenylpyrazol durch aliquote Mengen  
der in Tabelle 3 angegebenen o-Nitraniline 


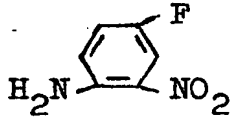
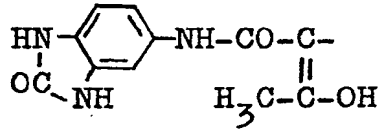
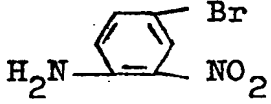
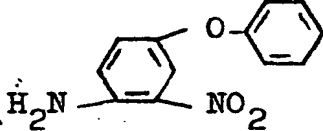
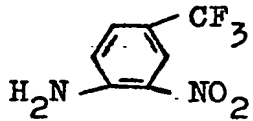
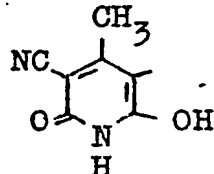


bzw. Kupplungskomponenten H-B-OH (III) und arbeitet sonst entsprechend der Vorschrift des Beispiels 41, so erhält man weitere zur Herstellung erfindungsgemäßer Azo-azomethine hervorragend geeignete o-Amino-azoverbindungen der allgemeinen Formel



in den in der Tabelle 3 aufgeführten Ausbeuten.

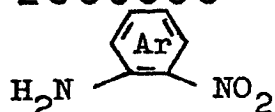
### Tabelle 3

Beispiel		-B-OH	Ausbeute (in %) an (VIIb)
42			87,3
43		dito	89,8
44		dito	71,1
45			59,8

2533958

23

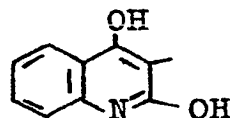
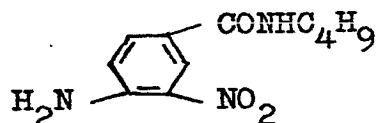
Beispiel



-B-OH

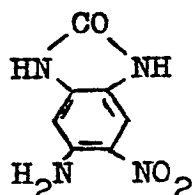
Ausbeute (in %)  
an (VIIb)

46



88,8

47

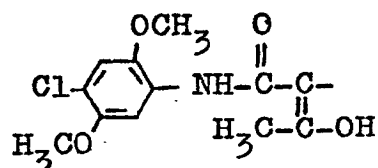


dito

91,4

48

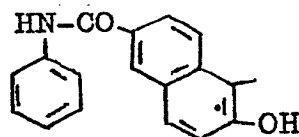
dito



87,9

49

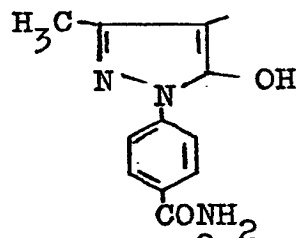
dito



94,3

50

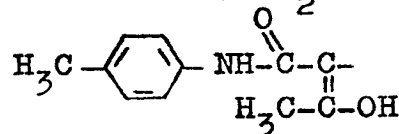
dito



92,8

51

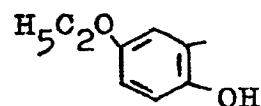
dito



78,3

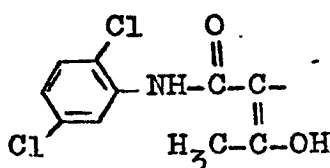
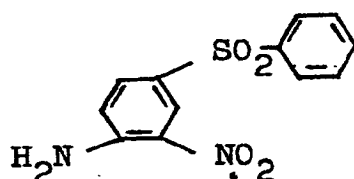
52

dito



69,0

53



87,5

709807/1102

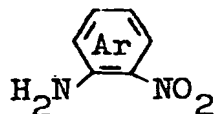


2533958

- 24 -

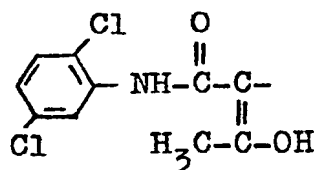
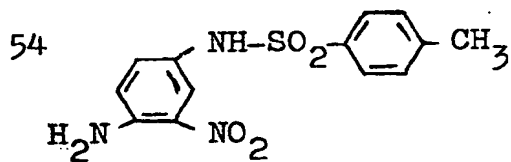
24

Beispiel



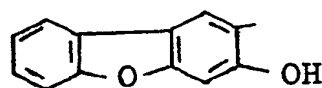
B-OH

Ausbeute (in %) an (VIIb)

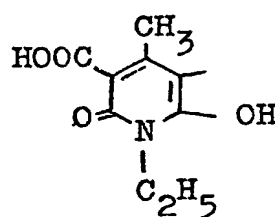
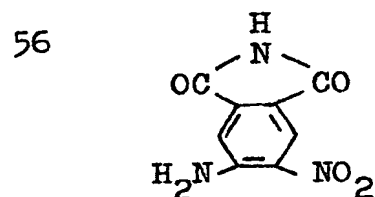


93,1

55 dito

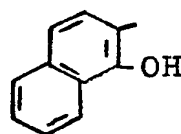


87,9

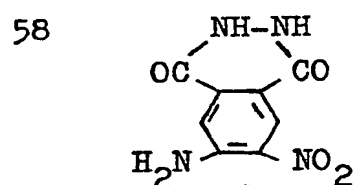


83,8

57 dito



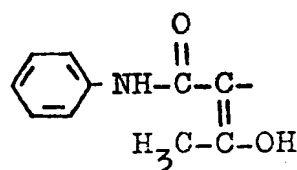
71,9



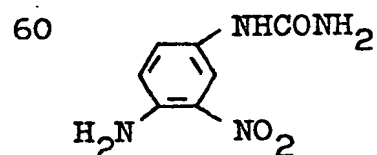
dito

77,0

59 dito

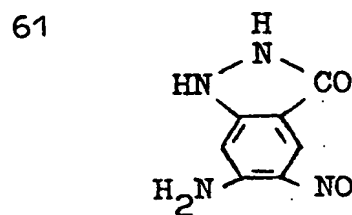


66,8



dito

71,4



dito

81,8

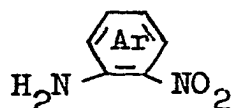
2709807/1102

2533958

- 24 -

25

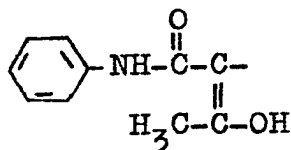
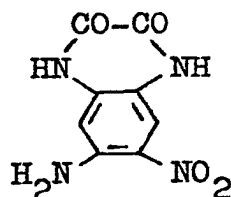
Beispiel



B-OH

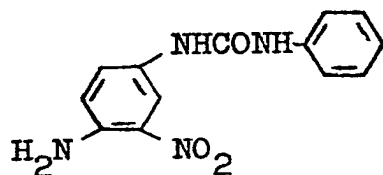
Ausbeute (in %)  
an (VIIb)

62



89,2

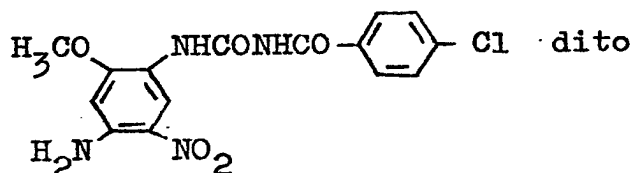
63



dito

89,2

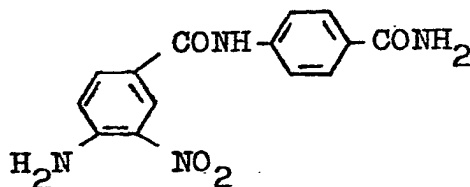
64



dito

91,7

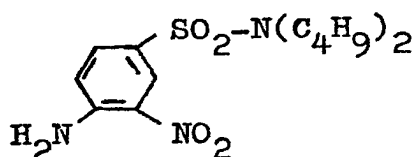
65



dito

94,8

66



dito

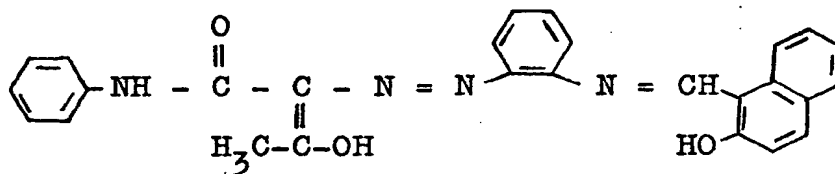
91,0

Herstellung der Endprodukte:Beispiel 67:

Eine Mischung aus 86 Teilen 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 148 Teilen 2'-Aminophenylazo-acetessiganilid (hergestellt nach Beispiel 1) und 1500 Teilen Eisessig wird unter Rühren 4 Stunden auf 100 - 105°C erhitzt, der ausgefallene Niederschlag heiß abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen und abschließend bei 80°C im Umluftschrank getrocknet.

709807/1102

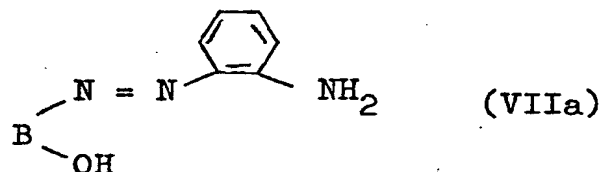
Man erhält 213 Teile (94,7 % d.Th.) eines rotstichig gelben Pigments der Formel



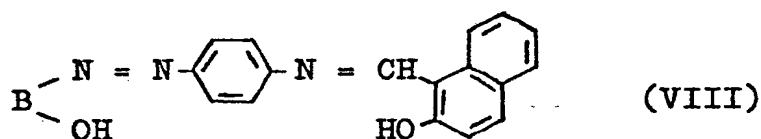
welches infolge seiner hohen Farbstärke ausgezeichnet zur Herstellung von Druckfarben sowie zur Einfärbung von Kunststoffen einsetzbar ist.

#### Beispiele 68 - 84:

Ersetzt man im Beispiel 67 das 2'-Aminophenylazo-acetessiganilid durch aliquote Teile der in Tabelle 4 aufgeführten, nach Beispiel 2 - 66 hergestellten o-Aminophenylazoverbindungen der allgemeinen Formel



und arbeitet sonst in der angegebenen Weise, so erhält man weitere erfindungsgemäße Pigmente der Formel



mit den in Tabelle 4 niedergelegten Ausbeuten und Farbtönen, die ebenfalls hohe Farbstärken aufweisen und vorteilhaft zum Einfärben von Kunststoffen sowie zur Herstellung von Druckfarben verwendbar sind.

2533958

- 28 -  
27Tabelle 4

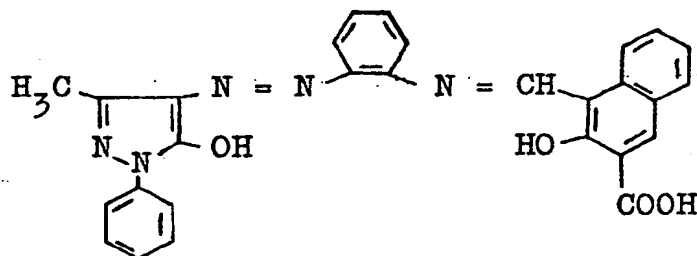
Beispiel	o-Aminophenylazo-Komponente (VIIa)	Ausbeute (in %) an VIII	Farbton
aus Beispiel:			
68	4	97,2	rotstichig gelb
69	8	98,1	orange
70	12	99,0	scharlach
71	19	89,7	gelb
72	22	91,7	scharlach
73	23	88,8	gelbstichig rot
74	25	95,0	rot
75	28	87,1	orange
76	32	92,0	gelbstichig orange
77	34	93,2	rot
78	36	98,5	rotstichig gelb
79	39	94,8	rot
80	44	98,1	orange
81	47	99,2	blaustichig rot
82	54	97,8	rotstichig orange
83	57	98,7	blaustichig rot
84	65	99,0	rotstichig gelb

Beispiel 85:

Eine Lösung von 21,6 Teilen 3-Carboxy-2-hydroxynaphthaldehyd in 250 Teilen Äthylenglykolmonomethyläther wird auf 90°C erwärmt. Dann trägt man unter Rühren 29,3 Teile 4-(2'-Aminophenylazo)-3-methyl-1-phenylpyrazolon-5 (hergestellt nach Beispiel 31) ein und hält das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden bei 90 - 100°C. Daraufhin wird heiß abgesaugt, mit dem verwandten Lösungsmittel, dann Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet.

709807/1102

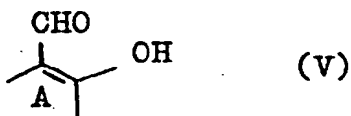
Man erhält 46,0 Teile eines orange gefärbten Pigments der Formel



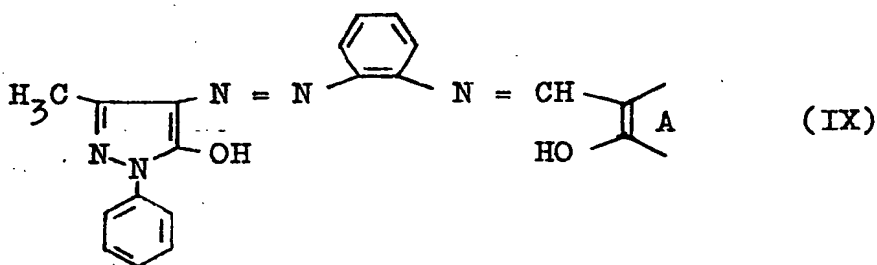
was einer Ausbeute von 93,8 % d.Th. entspricht. Die Farbstärke dieser Verbindung ist sehr gut, die Lösungsmittlechtheit ausgezeichnet, so daß der Farbstoff vorteilhaft zur Herstellung von Flexodruckfarben und zum Färben von Kunststoffen eingesetzt werden kann.

Beispiele 86 - 101:

Ersetzt man in Beispiel 85 den 3-Carboxy-2-hydroxy-1-naphthaldehyd durch aliquote Mengen der in Tabelle 5 aufgeführten Hydroxyaldehyde der allgemeinen Formel V



und arbeitet in der angegebenen Weise, so erhält man ebenfalls erfindungsgemäße Pigmente der allgemeinen Formel (IX)



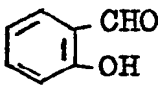
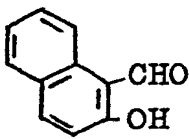
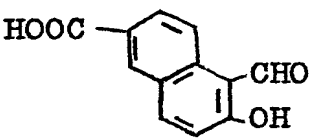
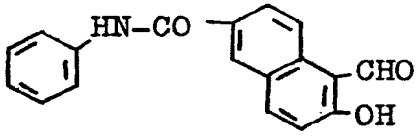
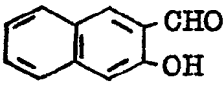
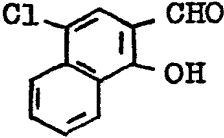
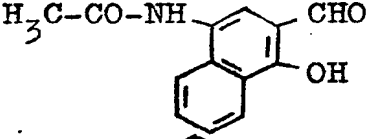
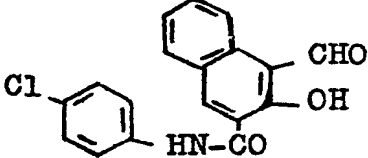
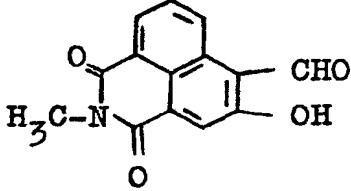
mit den in Tabelle 5 angegebenen Ausbeuten und Farbtönen, die in ähnlicher Weise günstig zur Herstellung von Druckfarben und zum Einfärben von Kunststoffen verwendbar sind.

2533958

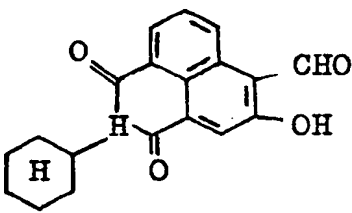
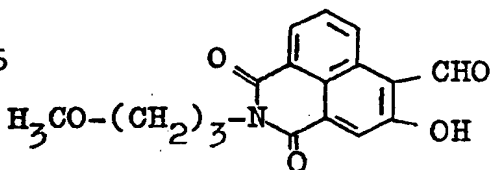
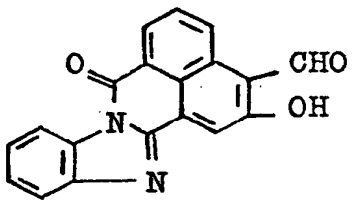
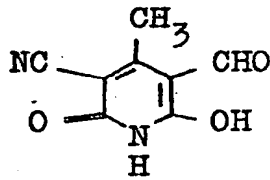
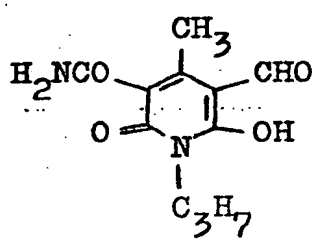
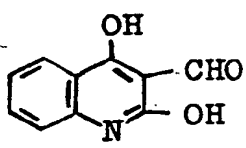
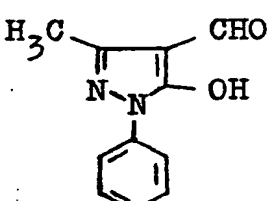
- 28 -

29

Tabelle 5

Beispiel	Hydroxyaldehyd (V)	Ausbeute (in %) an IX	Farbton
86		79,2	rotstichig gelb
87		85,8	orange
88		98,2	orange
89		98,8	orange
90		88,7	scharlach
91		92,7	orange
92		95,8	rotorange
93		97,3	orange
94		99,2	blaustichig rot

709807/1102

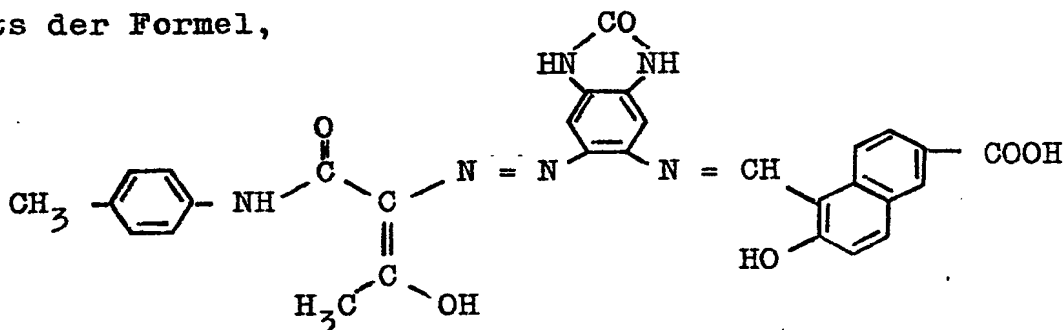
Beispiel	Hydroxyaldehyd (V)	Ausbeute (in %) an IX	Farbton
95		97,4	rot
96		91,7	rot
97		98,9	violett
98		88,9	rotstichig gelb
99		97,0	gelbstichig orange
100		87,1	rot
101		94,8	orange

Beispiel 102

2533958

Eine Mischung aus 21.6 Teilen 6-Carboxy-2-hydroxy-1-naphthaldehyd, 36.6 Teilen 6'-Aminobenzimidazolonylazo-5'-acetessigsäure-4-toluidid (hergestellt nach Beispiel 51) und 700 Teilen Wasser wird unter Stickstoff 30 Minuten am Umpump über eine Korundscheibenmühle gemahlen. Die erhaltene Suspension wird unter Sauerstoff-Ausschluß in einen Kolben überführt und unter Rühren in 6 Stunden kondensiert, wobei die Reaktionstemperatur gleichmäßig von 30 auf 100°C gesteigert wird. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen wird während dieser Zeit ein schwacher Inertgasstrom durch die Suspension geleitet. Nach Erreichen einer Innentemperatur von 100°C wird noch 30 Minuten nachgerührt, heiß abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und bei 80°C im Umluftschrank getrocknet.

Man erhält 56.3 Teile (quantitativ) eines orangegefärbten Pigments der Formel,

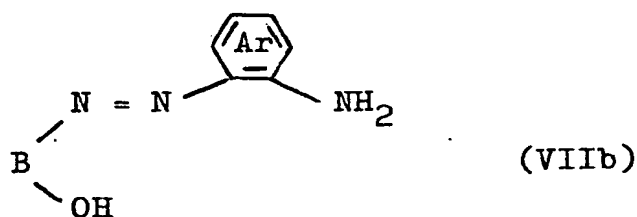


das infolge seiner hohen Farbstärke, Lösungsmittel- und Lichtechtheit hervorragend zur Herstellung von Kunststoff - Einfärbungen und insbesondere Anstrichfarben und Lacken einsetzbar ist.

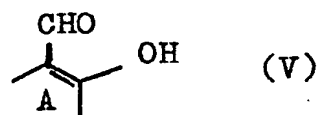
Beispiel 103 - 129

Ersetzt man in Beispiel 102 das 6'-Aminobenzimidazolonylazo-5'-acetessigsäure-4-toluidid und / oder den 6-Carboxy-2-hydroxy-1-naphthaldehyd durch entsprechende Mengen der in Tabelle 6 aufgeführten o-Amino-azoverbindungen (VIIb)

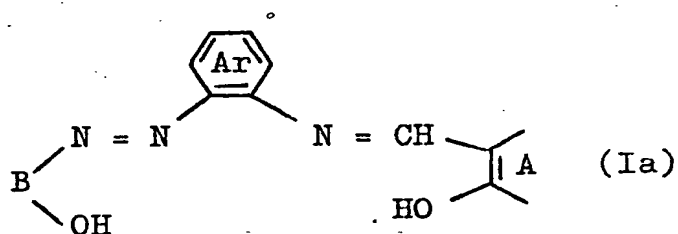




bzw. Hydroxyaldehyde (V)



und arbeitet sonst nach der im Beispiel angegebenen Verfahrensweise, so erhält man weitere erfindungsgemäße Pigmente in quantitativer Ausbeute mit den in der Tabelle 6 niedergelegten Farbtönen. Sie entsprechen der allgemeinen Formel Ia



und eignen sich auf Grund ihrer hohen Farbstärke, Lösungsmittel- und Lichtechtheiten ausgezeichnet zur Einfärbung von Kunststoffen, Anstrichfarben und Lacken.

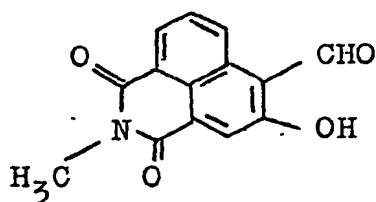
Tabelle 6

Beispiel	o-Aminophenylazo-Komponente (VIIb)	Hydroxyaldehyd (V)	Farbton
----------	---------------------------------------	-----------------------	---------

von Beispiel:

103

2



rot

709807/1102

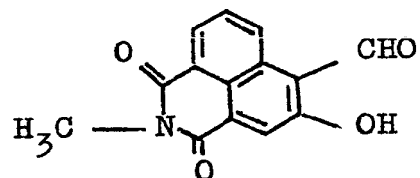
Beispiel o-Aminophenylazo-Komponente (VIIb)  
von Beispiel:

Hydroxy-  
aldehyd  
(V)

Farbton  
2533958

104

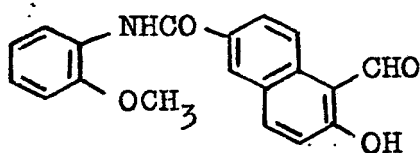
11



rot

105

9

rotst.  
gelb

106

24

dito

blaust.  
rot

107

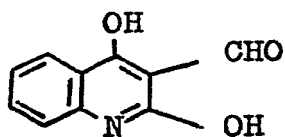
30

dito

bordo

108

33



scharlach

109

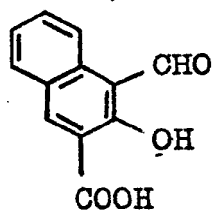
36

dito

orange

110

43

rotst.  
gelb

Beispiel o-Aminophenylazo-Komponente (VIIfb)

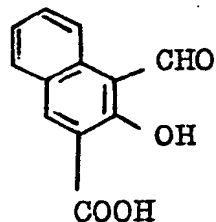
Hydroxyaldehyd (V)

Farbton  
2533958

von Beispiel:

111

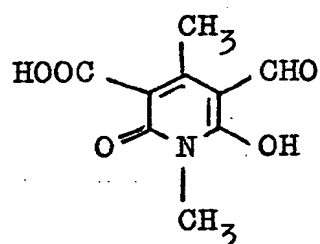
48



rotst.  
orange

112

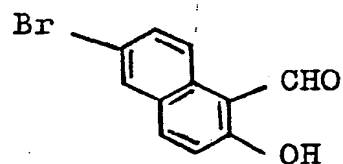
49



rot

113

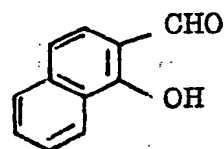
50



orange

114

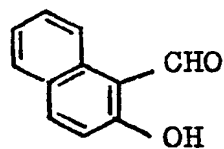
50



orange

115

56



gelb

116

59

dito-

gelb

709807/1102

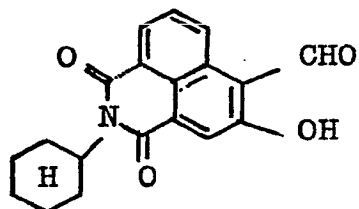
Beispiel o-Aminophenylazo-  
Komponente  
(VIIb)  
von Beispiel:

Hydroxy-  
aldehyd  
(V)

Farbton  
2533958

117

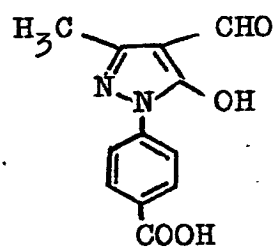
61



gelbst.  
rot

118

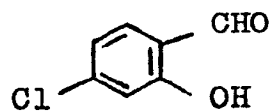
61



gelb

119

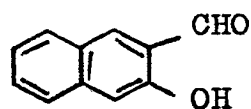
64



gelb

120

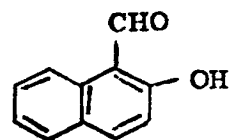
41



orange

121

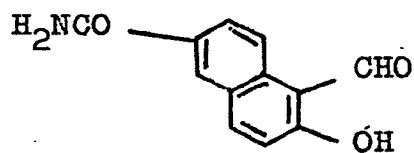
41



rotst.  
gelb

122

41



orange

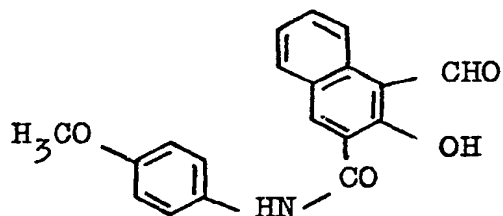
709807/1102

Beispiel	o-Aminophenylazo-Komponente (VIIb) von Beispiel:	Hydroxy- aldehyde (V)	Farbton 2533958
----------	--	-----------------------------	--------------------

---

123

41



rot

124

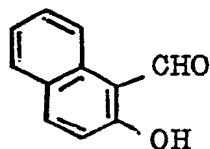
12

dito

orange

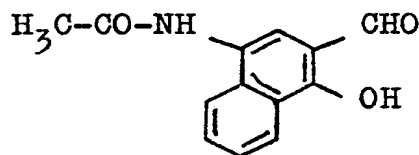
125

12

rotst.  
gelb

126

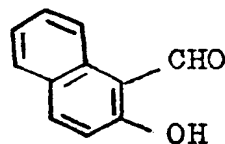
12



scharlach

127

13

rotst.  
gelb

128

17

dito

rotst.  
gelb

129

18

dito

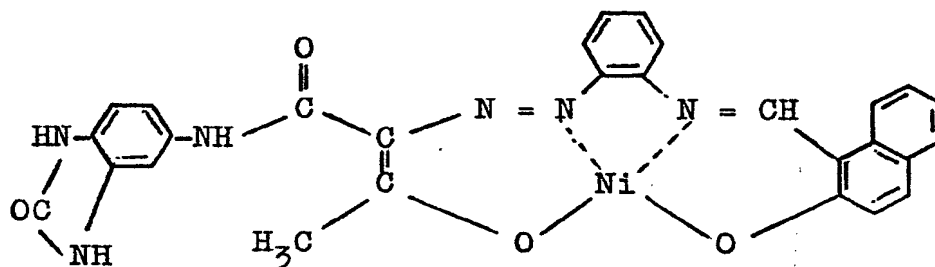
rotst.  
gelb

709807/1102

Beispiel 130

2533958

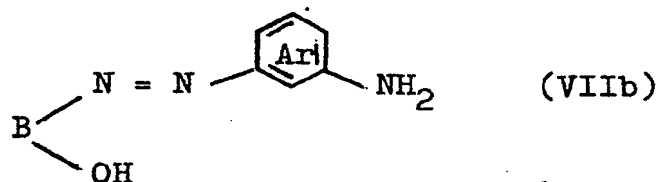
Eine Mischung aus 4.3 Teilen 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 8.8 Teilen 2'-Aminophenylazo-acetoacetylbenzimidazolone (hergestellt nach Beispiel 36) und 100 Teilen Dimethylformamid wird unter Rühren 1 Stunde auf 100 - 110°C erhitzt. Dann werden 6.5 Teile Nickelchlorid - Hexahydrat zugegeben und weitere 3 - 4 Stunden bei ca. 100°C nachgerührt. Anschließend wird abgesaugt, mit Dimethylformamid bis zum farblosen Ablauf, nachfolgend mit Wasser gewaschen und im Umluftschrank bei 80°C getrocknet. Man erhält 13.6 Teile (96.6 % d.Th) eines orangeroten Pigments der Formel,



das auf Grund seiner Farbstärke, seines reinen Farbtons und insbesondere seiner hervorragenden Licht-, Wetter- und Überlackierechtheit ausgezeichnet zur Herstellung qualitativ hochwertiger Autolacke einschließlich Metalleffekt - Verschnitte einsetzbar ist.

Beispiele 131 - 157

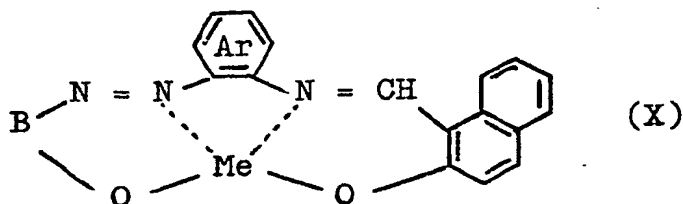
Ersetzt man in Beispiel 130 die o-Aminoazoverbindung gemäß Beispiel 36 durch aliquote Mengen der in Tabelle 7 aufgeführten Amine (VIIb)



2533958 - ~~37~~ -

38

und gegebenenfalls das Nickelchlorid durch entsprechende Mengen der in Tabelle 7 angegebenen Metalle in Form ihrer Chloride, so erhält man ebenfalls erfindungsgemäße Pigmente der allgemeinen Formel (X)



mit den in Tabelle 7 aufgeführten Ausbeuten und Farbtönen, die sich ebenfalls durch hervorragende Licht-, Wetter- und Überlackierechtheiten auszeichnen und infolgedessen vorteilhaft zur Herstellung von Autolacken eingesetzt werden können.

Tabelle 7

Beispiel	o-Aminophenylazo- Verbindung (VIIb) aus Beispiel:	Me	Ausbeute (in %) an (X)	Farbton
131	1	Zn	88.3	gelb
132	1	Ni	94.8	gelbst. orange
133	1	Mn	74.9	gelb
134	1	Co	96.3	rotbraun
135	1	Cu	91.8	braun
136	3	Ni	95.2	orange
137	7	Ni	98.1	scharlach

709807/1102

2533958

39

Beispiel	o-Aminophenylazo- Verbindung (VIIb)	Me	Ausbeute (in %) an (X)	Farbton
aus Beispiel:				

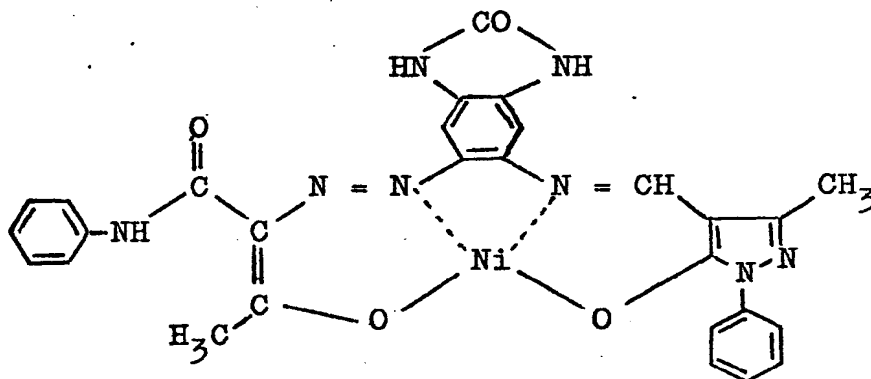
138	10	Zn	93.2	gelb
139	10	Ni	98.4	orange
140	15	Zn	98.6	orange
141	15	Ni	99.2	rot
142	21	Cu	76.3	rotbraun
143	26	Zn	89.8	rot
144	29	Ni	93.4	scharlach
145	35	Mn	79.0	gelb
146	40	Ni	74.3	rotst.gelb
147	41	Zn	94.0	scharlach
148	41	Ni	98.5	blaust.rot
149	46	Ni	94.8	blaustich.rot
150	49	Zn	98.5	rotbraun
151	49	Ni	99.0	braunschwarz
152	53	Zn	96.2	blaust.rot
153	53	Ni	98.5	rotbraun
154	55	Zn	99.0	braun
155	58	Zn	99.0	braun
156	63	Zn	99.1	rot
157	63	Ni	99.5	Blaust.rot

709807/1102



Beispiel 158

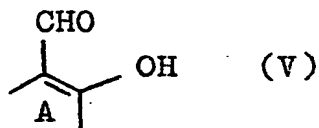
35.2 Teile 6'-Amino-benzimidazolonyl-azo-5'-acetessiganilid (hergestellt nach Beispiel 12) werden in 500 Teilen Iso-propanol suspendiert, 20.2 Teile 1-Phenyl-3-methyl-4-formyl-pyrazolon-5 zugegeben und die Mischung 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei ein orangegelber Niederschlag ausfällt. Man versetzt nun mit 26.1 Teilen Nickelchlorid-hexahydrat und erhitzt weiter 3 Stunden zum Sieden. Dabei tritt Farbvertiefung ein und schließlich liegt eine rote Suspension des Farbstoffs der Formel



vor, die heiß abgesaugt, mit Isopropanol und Wasser gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet wird. Man erhält 59.1 Teile eines leuchtend roten Pigments, was einer praktisch quantitativen Ausbeute entspricht. Der Farbstoff eignet sich infolge seines neuen Farbtons sowie insbesondere seiner ausgezeichneten Licht-, Wetter- und Lösungsmittlechtheit hervorragend zur Herstellung von Lacken, vor allem von hochwetterechten Metalleffektlacken.

Beispiel 159 - 175

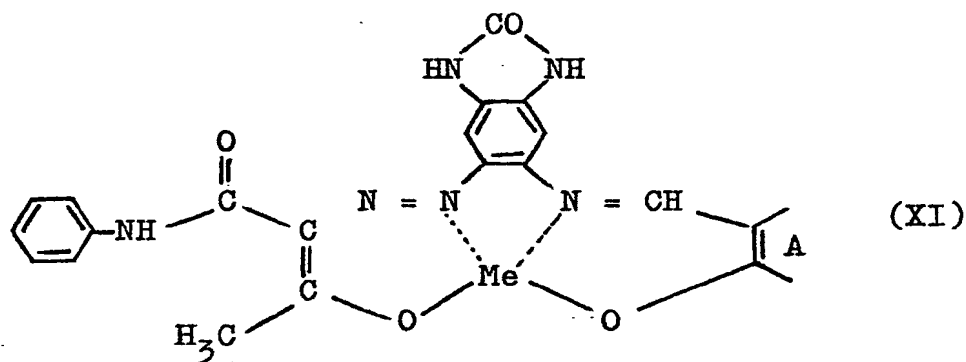
Ersetzt man in Beispiel 158 das 1-Phenyl-3-methyl-4-formyl-pyrazolon-5 durch aliquote Mengen der in Tabelle 8 angegebenen Aldehyde (V)



2533958

44

und gegebenenfalls das Nickelchlorid durch entsprechende Mengen der in Tabelle 8 aufgeführten Metalle in Form ihrer Chloride, so erhält man nach der Arbeitsweise des Beispiels 158 ebenfalls erfindungsgemäße Pigmente der allgemeinen Formel (XI)



in quantitativer Ausbeute und der in Tabelle 8 niedergelegten Farbtönen, die sich ebenfalls durch ausgezeichnete Gebrauchsechtheiten, insbesondere hervorragende Licht-, Wetter- und Überlackierechtheiten auszeichnen.

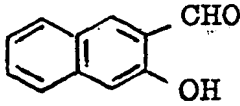
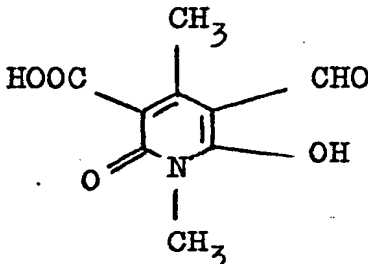
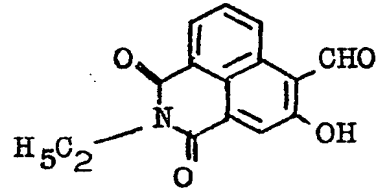
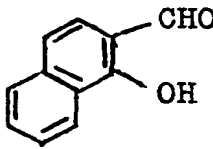
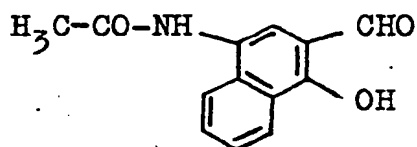
Tabelle 8

Beispiel	Hydroxyaldehyd (V)	Me	Farbton
158		Ni	rot
159		Ni	rot
160		Ni	rot

709807/1102

2533958

42

Beispiel	Hydroxyaldehyd (V)	Me	Farbton
161		Ni	blaust.rot
162		Zn	orange
163	dito	Ni	rot
164		Zn	gelbst.rot
165	dito	Ni	blaust.rot
166	dito	Co	braun
167		Ni	rot
168		Zn	rot

709807/1102

2533958

43

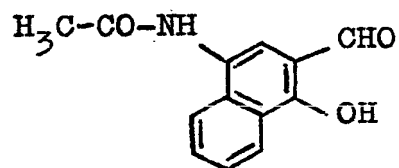
Beispiel

Hydroxyaldehyd (V)

Me

Farbton

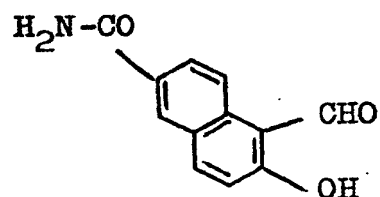
169



Ni

rotbraun

170



Zn

orange

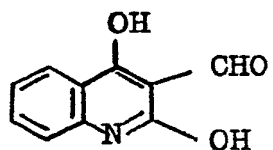
171

dito

Ni

rot

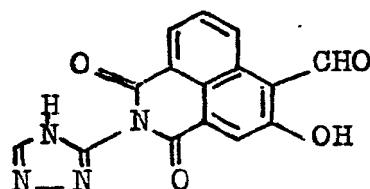
172



Ni

blaust.rot

173



Zn

blaust.rot

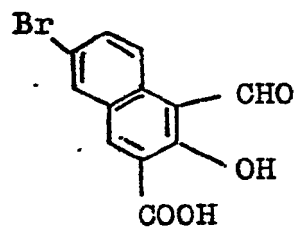
174

dito

Ni

rotbraun

175



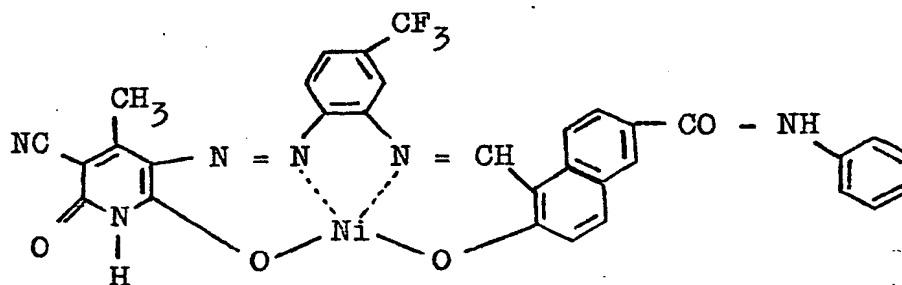
Ni

rot

709807/1102

Beispiel 176

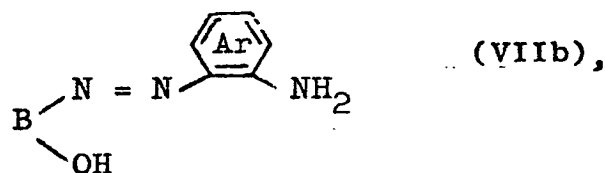
Eine Suspension, bestehend aus 33.7 Teilen 4'-Trifluormethyl-2'-aminophenylazo-6-hydroxy-4-methyl-3-cyanpyridon-2 (hergestellt nach Beispiel 45), 29.1 Teilen 6-Carbanilido-2-hydroxy-1-naphthaldehyd, 18.6 Teilen Nickelacetat und 1500 Teilen Wasser, wird bei Raumtemperatur beginnend mit einem Intensiv-Dispergiergerät (beispielsweise eines vom System Ultra-Turrex, Erf. Prof. Wittems) 2 Stunden gemahlen, wobei die Innentemperatur von selbst auf ca. 60°C ansteigt. Man hält die Suspension eine weitere Stunde bei 60°C (leichte Kühlung), saugt das in quantitativer Ausbeute (66.7 Teile) gebildete orange Pigment der Formel



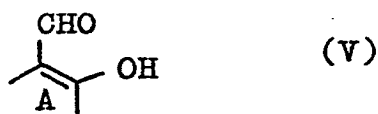
ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 80°C im Vakuum. Der Farbstoff weist außergewöhnlich hohe Echtheiten, insbesondere Licht-, Wetter- und Überlackierechtheiten auf und eignet sich infolgedessen hervorragend zum Einfärben unterschiedlichster Medien, wie Lacke, Kunststoffe, Kunstharze, Faserrohstoffe und Textildruckpasten.

Beispiel 177 - 202

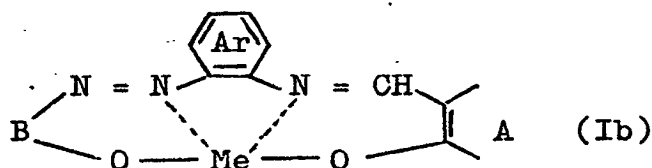
Ersetzt man in Beispiel 176 das 4'-Trifluormethyl-2'-aminophenylazo-6-hydroxy-4-methyl-3-cyanpyridon-2 und / oder den 6-Carbanilido-2-hydroxy-1-naphthaldehyd sowie gegebenenfalls das Nickelacetat durch entsprechende Mengen der in Tabelle 9 aufgeführten o-Aminoazoverbindungen (VIIb),



Hydroxyaldehyde (V)



und Metalle Me in Form ihrer Acetate und arbeitet sonst nach der in Beispiel 176 angegebenen Verfahrensweise, so erhält man weitere erfindungsgemäße Pigmente in quantitativer Ausbeute mit den in Tabelle 9 aufgeführten Farbtönen. Sie entsprechen der allgemeinen Formel Ib



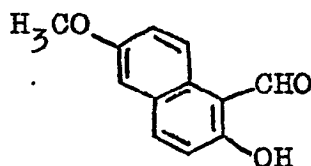
und eignen sich auf Grund ihrer hohen Gebrauchsechtheiten, insbesondere hervorragenden Licht- und Wetterbeständigkeiten ausgezeichnet zur Einfärbung von Lacken und Kunststoffen.

Tabelle 9

Beispiel	o-Aminophenylazo- Verbindung(VIIb) aus Beispiel	Hydroxy- aldehyd (V)	Me	Farbton
----------	---	-------------------------	----	---------

177

5

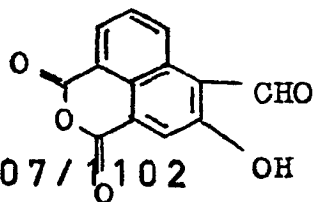


Ni

rot

178

6



Zn

rot

709807/1102

2533958

46

Beispiel

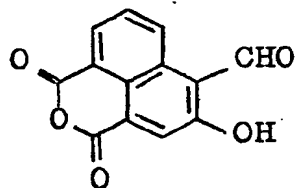
o-Aminophenylazo-  
Verbindung (VII)  
aus Beispiel:Hydroxy-  
aldehyd (V)

Me

Farbton

179

6

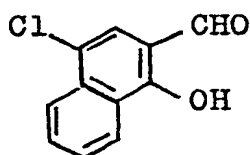


Ni

braun

180

12

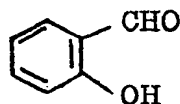


Ni

rot

181

14

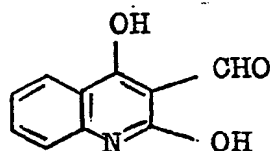


Ni

rot

182

16

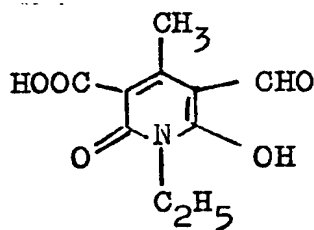


Zn

blaust.rot

183

16



Zn

orange

184

16

dito

Ni

rot

709807/1102

2533958

47

Beispiel

o-Aminophenylazo-  
Verbindung (VIIb)Hydroxy-  
aldehyd (V)

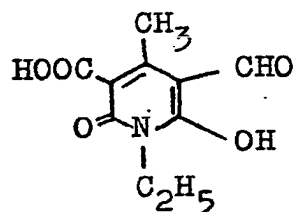
Me

Farbton

aus Beispiel:

185

20



Ni

orange

186

27

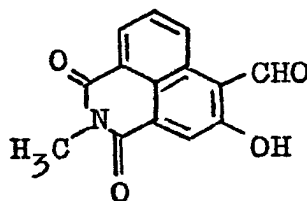
dito

Zn

blaust.rot

187

37



Zn

rot

188

37

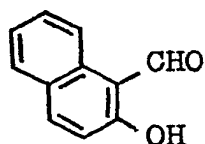
dito

Ni

braunrot

189

38



Cu

braun

190

38

dito

Ni

rot

191

38

dito

Zn

gelb

192

38

dito

Co

rotbraun

193

42

dito

Ni

rot

709807/1102



2533958

48

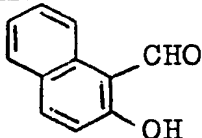
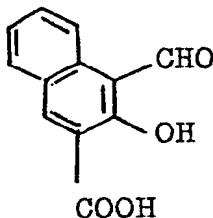
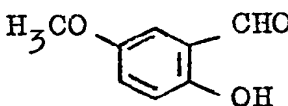
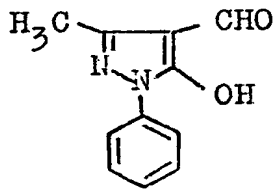
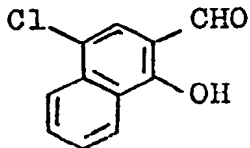
Beispiel

o-Aminophenylazo-  
Verbindung (VIIb)Hydroxy-  
aldehyd (V)

Me

Farbton

aus Beispiel:

194	49		Zn	blaust.rot
195	52		Zn	orange
196	52	dito	Ni	blaust.rot
197	60	dito	Ni	rot
198	62		Ni	gelbst.rot
199	62		Ni	rot
200	66	dito	Zn	rot
201	66	dito	Ni	rotbraun
202	66		Ni	blaust.rot

709807/1102

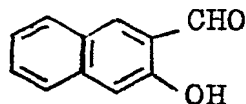
2533958

49

Beispiel	o-Aminophenylazo- Verbindung (VIIb)	Hydroxy- aldehyd (V)	Me	Farbton
aus Beispiel:				

203

66

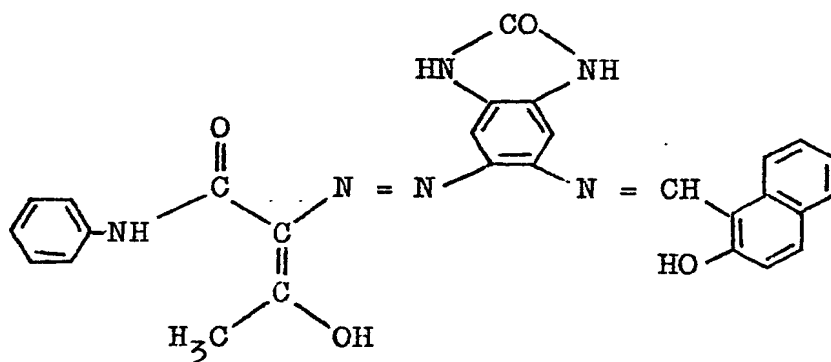


Ni

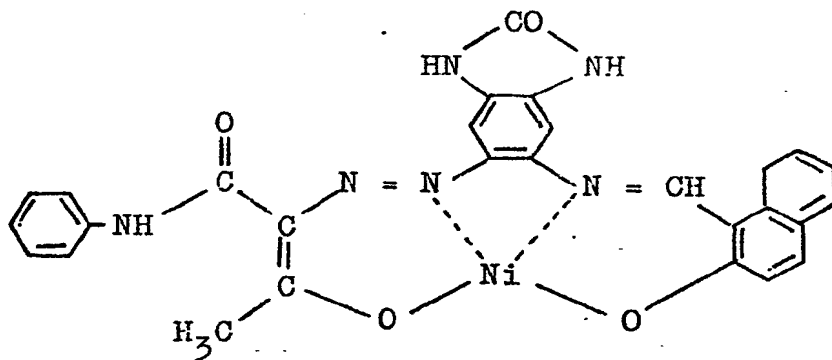
rot

Beispiel 204

50.6 Teile eines Farbstoffs der Formel



hergestellt nach Beispiel 70, werden in 850 Teilen N-Methylpyrrolidon suspendiert und auf 100 - 110°C erwärmt. Dann gibt man unter Rühren 26.1 Teile Nickelchlorid-hexahydrat zu, komplexiert 3 Stunden bei 100°C, saugt das abgeschiedene Rotpigment der Formel

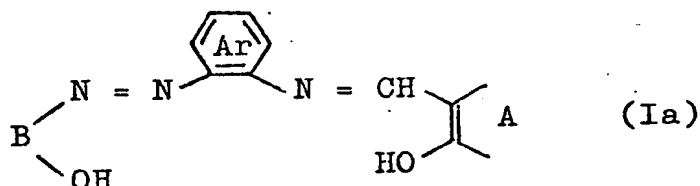


709807/1102

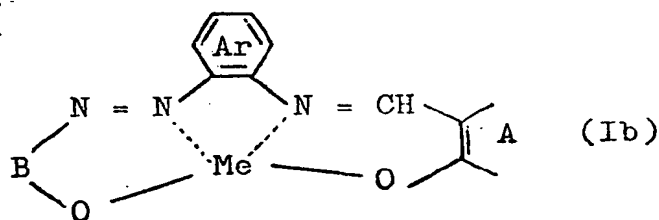
heiß ab, wäscht mit N-Methylpyrrolidon, dann Wasser und trocknet im Umluftschrank bei 80°C. Die Ausbeute beträgt 55.3 Teile (98.3 % d.Th.). Der Farbstoff eignet sich auf Grund seiner überragenden Licht- und Wetterechtheit ausgezeichnet zur Einfärbung von Außenanstrichen und Autolacken.

### Beispiel 205 - 225

Ersetzt man in Beispiel 204 den genannten Farbstoff durch aliquote Teile der in Tabelle 10 aufgeführten Azo-azomethine der allgemeinen Formel Ia



und / oder das Nickelchlorid-hexahydrat durch die in Tabelle 10 angegebenen Metalle in Form ihrer Chloride und arbeitet sonst entsprechend der in Beispiel 204 beschriebenen Verfahrensweise, so erhält man ebenfalls erfindungsgemäße Pigmente der allgemeinen Formel Ib vergleichbarer Eigenschaften, deren Ausbeute ebenfalls in der Tabelle 10 aufgeführt ist.



2533958

- 50 -

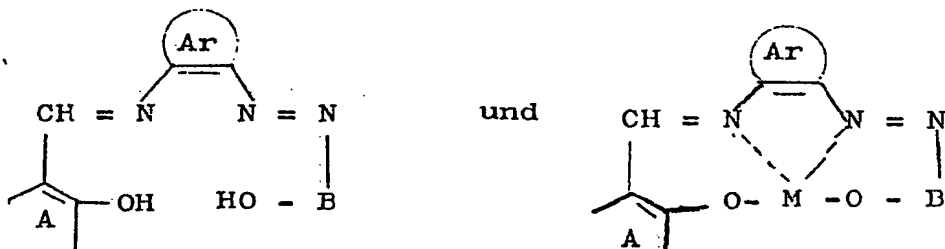
51

Beispiel	Farbstoff (Ia) aus Beispiel:	Me	Ausbeute in % an (Ib)	Farbton
205	68	Ni	91.7	rot
206	68	Cu	94.1	gelbbraun
207	68	Mn	83.5	gelb
208	68	Zn	81.8	gelb
209	68	Co	93.8	rotbraun
210	69	Ni	97.2	rot
211	71	Ni	87.8	rot
212	77	Zn	81.8	rot
213	86	Ni	89.7	rot
214	89	Zn	93.7	orange
215	89	Ni	95.8	blaust.rot
216	94	Zn	98.5	rot
217	94	Co	99.8	schwarzbraun
218	98	Ni	89.0	rot
219	101	Ni	94.1	rot
220	102	Ni	99.5	blaust.rot
221	102	Zn	98.1	orange
222	107	Ni	98.4	schwarz
223	116	Ni	91.0	rot
224	119	Zn	84.5	rotst.gelb
225	125	Zn	96.3	orange
226	125	Ni	98.4	gelbst.rot

709807/1102

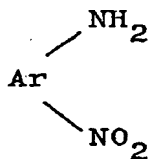
Patentansprüche

## 1.) Verbindungen der allgemeinen Formel

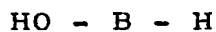


worin Ar einen aromatischen Rest, A einen aromatischen oder heterocyclischen Rest, B den Rest einer in o-Stellung zu einer phenolischen oder enolischen Hydroxygruppe kuppelnden Azokomponente und M ein zweiwertiges Metallatom bedeuten.

2.) Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 definierten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein aromatisches o-Nitroamin der Formel



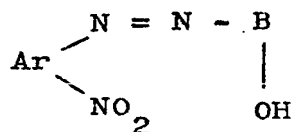
worin Ar die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt, diazotiert, die erhaltene Diazoniumverbindung mit einer in o-Stellung zur Hydroxygruppe kuppelnden Azokomponente der Formel



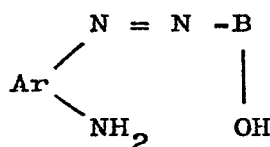
worin B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt, kuppelt, die so erhaltene o-Nitroazo-Verbindung der Formel

2533958

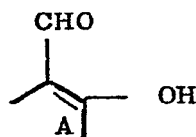
- 52 - 53



worin Ar und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen,  
 zur o-Aminoazo-Verbindung der Formel



worin Ar und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen,  
 reduziert, diese mit einem o-Hydroxyaldehyd der Formel



worin A die oben angegebene Bedeutung besitzt, kondensiert und gegebenenfalls die erhaltene Azo-azomethinverbindung in einer Folgereaktion metallisiert oder die Kondensation der o-Aminoazoverbindung mit dem Aldehyd in Gegenwart des Metallisierungsmittels durchgeführt.

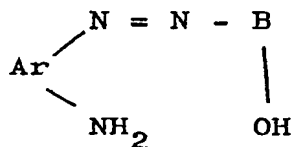
3.) Verwendung der in Anspruch 1 definierten oder nach Anspruch 2 hergestellten Verbindungen als Farbmittel.

4.) Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 3 als Pigment.

5.) Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 4 zum Pigmentieren von Druckpasten, hochmolekularen plastischen Massen, Lacken, Anstrichfarben oder Spinnmassen.

6.) Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 3 zur Herstellung von Druckpasten.

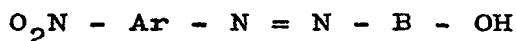
## 7.) Verbindungen der allgemeinen Formel



worin Ar einen aromatischen Rest und

B den Rest einer in ortho-Stellung zu einer phenolischen oder enolischen Hydrogruppe kuppelnden Azokomponente bedeuten.

8.) Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 7 definierten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine o-Nitroazoverbindung der Formel



in welcher Ar und B die in Anspruch 7 genannten Bedeutungen haben, im wässrigen, gegebenenfalls zusätzlich ein organisches, mit Wasser mischbares Lösungsmittel enthaltenden Medium mit einem Alkalisulfid oder Alkalihydrogensulfid im alkalischen Bereich bei einem pH-Wert von 7 bis 11 und bei Temperaturen von 40 bis 120°C reduziert.

9.) Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Puffersubstanzen reduziert.

10.) Verwendung der in Anspruch 7 definierten oder der nach Anspruch 8 oder 9 hergestellten Verbindungen zur Synthse von Azo-azomethin-Verbindungen.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

